

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

534542

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年5月27日 (27.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/044063 A1(51) 国際特許分類⁷: C09D 4/02, B32B 7/02,
27/16, C09J 7/02, G09F 9/00, C08J 7/04渋川市 中村 1135 番地 電気化学工業株式会社 渋
川工場内 Gunma (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/014387

(74) 代理人: 泉名 謙治, 外(SENMYO,Kenji et al.); 〒
101-0042 東京都 千代田区 神田東松下町 38 番地 島
本鋼業ビル Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2003年11月12日 (12.11.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2002-329385
2002年11月13日 (13.11.2002) JP

特願2003-136180 2003年5月14日 (14.05.2003) JP

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS,
MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特
許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッ
パ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 電
気化学工業株式会社 (DENKI KAGAKU KOGYO
KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒100-8455 東京都 千
代田区 有楽町 1丁目 4番 1号 Tokyo (JP).添付公開書類:
— 國際調査報告書2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ULTRAVIOLET-CURABLE ANTISTATIC HARD COATING RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 紫外線硬化型帯電防止性ハードコート樹脂組成物

(57) Abstract: An ultraviolet-curable hard coating resin composition which is suitable for surface coating of plastic films or sheets and is transparent and excellent in antistatic properties; and antistatic hard-coated films or sheets comprising antistatic layers made from the coating resin composition. An antistatic hard coating resin composition which is curable by irradiation with ultraviolet rays and which comprises conductive zinc oxide having a mean primary particle diameter of 0.05 μm or below, an ultraviolet-curable (meth)acrylate having at least one (meth)acryloyl group in the molecule, and a photopolymerization initiator with the content of the conductive zinc oxide ranging from 50 to 95 % by mass based on the total amount of all of the components. The composition preferably further contains as the dispersant a silane coupling agent or a tertiary amine having two or more hydroxyl groups in the molecule.

(57) 要約: プラスチックフィルムまたはシート表面を被覆するのに適した透明で帯電防止性に優れた紫外線硬化型
ハードコート樹脂組成物、および該樹脂組成物を帯電防止層として備える帯電防止性ハードコートフィルムまたは
シートを提供する。一次粒子の平均粒子径が0.05 μm以下の導電性酸化亜鉛と、分子内に少なくとも一個以
上の(メタ)アクリロイル基を有する紫外線硬化型(メタ)アクリレート、光重合開始剤とを含有し、前記導電性
酸化亜鉛成分の含有割合が全成分の合計に対して50から95質量%である紫外線照射により硬化可能な帯電防止
性ハードコート樹脂組成物である。該組成物は、好ましくは、更に、分散剤として、シランカップリング剤、また
は、一分子内に2個以上の水酸基を含有する第3級アミンを含有する。

WO 2004/044063 A1

明細書

紫外線硬化型帯電防止性ハードコート樹脂組成物

技術分野

本発明は、ポリエステル、アクリル、ポリカーボネート、トリアセチルセルロース、ポリエーテルスルфон等のプラスチックフィルムまたはシート表面を被覆するのに適した透明で擦傷性および帯電防止性に優れた紫外線硬化型ハードコート樹脂組成物に関する。

背景技術

現在、プラスチックは自動車業界、家電業界を始めとして種々の産業界で大量に使われている。このようにプラスチックが大量に使われている理由はその加工性、透明性等に加えて、軽量、安価、光学特性等の理由による。

しかし、プラスチックはガラス等に比較して柔軟であり、表面に傷がつき易く、さらに、プラスチックは高い体積固有抵抗を持つために摩擦などにより接触面で容易に静電気を帯び、しかもそれが漏洩し難いという欠点を有している。

特にディスプレイ分野においてはC R T、L C D、プロジェクター、P D P、E Lパネル、さらにはF E Dなどの次世代フラットディスプレイパネルへと移行するにつれ、パネル前面保護の為のハードコート性、塵埃吸着防止のための永久帯電防止性、更には高画質を得るための高透明性を兼ね備えた透明プラスチック用のコーティング剤が望まれている。

更にその他の分野、例えば半導体ウエハー保存容器、光ディスク、磁気テープ、その他電子・電気部材、印刷部材、半導体生産現場用クリーンルーム部材等においても、静電気の発生による塵埃の吸着が問題となり、それら欠点を改善するため、プラスチック表面には帯電防止処理およびハードコート処理が施される。

一般的な帯電防止性ハードコート処理として、帯電した静電気を漏洩できるような帯電防止剤を含有したハードコート樹脂組成物をプラスチック表面にコーティングする方法が知られている。

ハードコート樹脂組成物としては、近年、放射線硬化型のハードコート樹脂組成物が開発され利用されるようになった。放射線硬化型ハードコート樹脂組成物は、紫外線などの放射線を照射することによって直ちに硬化して硬い皮膜を形成するために、加工処理スピードが速く、また、ハードネス、耐擦傷性等に優れた性能を持ち、トータルコスト的に安価になるため、今やハードコート分野の主流となっている。

また、帯電防止剤としては、イオン性導電タイプである界面活性剤等や、電子導電タイプである導電性微粉末などが知られている。イオン性導電タイプである界面活性剤等は、少量添加により帯電防止性を発現し、透明性を損なわずに帯電防止性を付与できるという特長を持つが、一般に環境依存性が大きく、霧氷気温により帯電防止性能がばらつくといった問題がある。

一方、電子導電タイプである導電性微粉末は、環境に依存しない帯電防止性能を付与できる。導電性微粉末としては、カーボン、金および銀などの貴金属、導電性金属酸化物等の微粉末があるが、カーボン、貴金属は、可視光域の吸収が大きく、着色してしまうため、透明性が必要となる場合には適さない。

導電性金属酸化物の微粉末は、可視光域の吸収が少ないとから、樹脂組成物中に微分散することにより、透明性を保持したまま、帯電防止性能を付与できる。

導電性金属酸化物としては、アンチモンをドープした酸化錫（以下ATO）あるいは錫をドープした酸化インジウム（以下ITO）等の微粉末がよく知られ、特許第2655942号明細書等にそれらを使用した導電性樹脂組成物について開示されている。

ATO、ITO以外の導電性金属酸化物として導電性酸化亜鉛がある。これまで、導電性酸化亜鉛の微粉末を用いた樹脂組成物が、特公平7-84570号公報、特公平8-6055号公報、特開平4-212734号公報、特開平9-34337号公報、特開2002-275430号公報に開示され、さらに特開2002-277609号公報に関連する用途が開示されている。導電性酸化亜鉛は、酸化亜鉛にアルミニウム等の異種元素をドーピングすることで導電性を付与した材料で、環境負荷の少ない材料であり、且つ、資源的に豊富である。

発明の開示

本発明は、導電性酸化亜鉛の微粉末を用いた樹脂組成物に関し、帯電防止性、透明性、ハードコート性に優れた紫外線硬化型帯電防止性樹脂組成物およびその製造方法を提供することを目的とする。

本発明は、以下を要旨とするものである。

(1) A成分として一次粒子の平均粒子径が0.05μm以下の導電性酸化亜鉛と、B成分として分子内に少なくとも一個以上の(メタ)アクリロイル基を有する紫外線硬化型(メタ)アクリレート、C成分として光重合開始剤とを含有し、前記A、BおよびC成分の合計に対して前記A成分の含有割合が50～95質量%である紫外線照射により硬化可能な帯電防止性ハードコート樹脂組成物。

(2) A成分として一次粒子の平均粒子径が $0.05\mu m$ 以下の導電性酸化亜鉛と、B成分として分子内に少なくとも一個以上の(メタ)アクリロイル基を有する紫外線硬化型(メタ)アクリレート、C成分として光重合開始剤とを含有し、前記A、BおよびC成分の合計に対して、前記A成分の含有割合が50～95質量%であり、B成分の含有割合が5～50質量%であり、C成分の含有割合がB成分に対して0.1～20質量%からなる組成物であって、さらに分散剤としてシランカップリング剤をA成分に対して0.001～10質量%含有する上記(1)に記載の樹脂組成物。

(3) さらに、溶媒としてアルコールを含有する上記(2)に記載の樹脂組成物。

(4) A成分として一次粒子の平均粒子径が $0.05\mu m$ 以下の導電性酸化亜鉛と、B成分として分子内に少なくとも一個以上の(メタ)アクリロイル基を有する紫外線硬化型(メタ)アクリレート、C成分として光重合開始剤とを含有し、前記A、BおよびC成分の合計に対して、前記A成分の含有割合が50～95質量%であり、B成分の含有割合が5～50質量%であり、C成分の含有割合がB成分に対して0.1～20質量%からなる組成物であって、さらに分散剤として、下記一般式〔1〕または〔2〕で表される一分子内に2個以上の水酸基を含有する第3級アミンをA成分に対して0.001～10質量%含有する上記(1)に記載の樹脂組成物。

(5) さらに、溶媒としてアルコールを含有する上記(4)に記載の樹脂組成物。

(6) 前記第3級アミンがトリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、ラウリルジエタノールアミン、またはメチルジエタノールアミンである上記(4)または(5)に記載の樹脂組成物。

(7) 上記(1)～(6)のいずれかに記載の樹脂組成物の重合体を帯電防止層として備える透明性に優れた帯電防止性ハードコートフィルムまたはシート。

(8) 上記(7)に記載のフィルム上に帯電防止層より低い屈折率の樹脂組成物層を備えた反射防止性帯電防止性フィルムまたはシート。

(9) 上記(7)または(8)に記載のフィルムの片側に接着剤または粘着剤を備えたフィルムまたはシート。

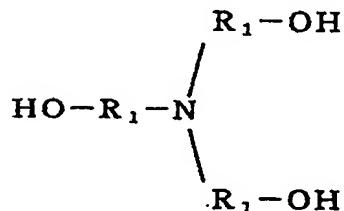
(10) 上記(7)～(9)のいずれかに記載のフィルムまたはシートを備えたディスプレー。

(11) 分子内に少なくとも一個以上の(メタ)アクリロイル基を有する紫外線硬化型(メタ)アクリレート、およびアルコールを含有する組成物に、一次粒子の平均粒子径が $0.05\mu m$ 以下の導電性酸化亜鉛をシランカップリング

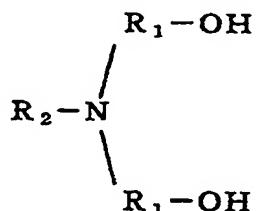
剤の存在下で分散せしめることを特徴とする上記（2）または（3）に記載の樹脂組成物の製造方法。

（12）分子内に少なくとも一個以上の（メタ）アクリロイル基を有する紫外線硬化型（メタ）アクリレート、およびアルコールを含有する組成物に、一次粒子の平均粒子径が $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以下の導電性酸化亜鉛を下記一般式〔1〕又は〔2〕で表される分子内に2個以上の水酸基を含有する第3級アミンの存在下で分散せしめることを特徴とする上記（4）～（6）のいずれかに記載の樹脂組成物の製造方法。

一般式〔1〕



一般式〔2〕



発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳細に説明する。本発明に使用される前記A成分である導電性酸化亜鉛としては一次粒子の平均粒径が $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.04\text{ }\mu\text{m}$ 以下の導電性酸化亜鉛が好適である。一次粒子の平均粒径の測定方法としては、透過型電子顕微鏡（TEM）や走査型電子顕微鏡（SEM）等を用いる手法があり、これらの方法により求められる。また、導電性酸化亜鉛の導電性については、酸化亜鉛にアルミニウム、錫、ガリウムなどの異原子がドーピングされ、その抵抗値が好ましくは $10\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下、特に好ましくは $1\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であることが望ましい。

以上のような特性を満たす導電性酸化亜鉛としては、「導電性酸化亜鉛 S C-18、堺化学工業（株）製」等が挙げられるが、特に限定されない。

紫外線照射により硬化可能な帯電防止性ハードコート樹脂組成物中の導電性酸化亜鉛の含有割合は、前記A、BおよびC成分の合計に対して50～95質量であることが好ましく、より好ましくは70～90質量%が望ましい。50質量%未満であると、導電性付与成分の絶対量が不足気味となるため充分な帯電防止性が得られず、逆に95重量%を超えるときは前記B成分である（メタ）アクリレートの量が不足することとなってハードコート性が悪化するほか、基材との密着性も悪くなつて剥離し易くなり、更には透明性も低下してくるためである。

また、導電性酸化亜鉛の一次粒子の平均粒径が0.05μm以下の微粒子の場合、凝集力が大きく二次凝集体を形成してしまう。そのため透明な樹脂組成物を得るためにには、この二次凝集体を微分散させることが好ましい。この導電性酸化亜鉛の微分散させる方法としては、湿式粉碎法が好適である。湿式粉碎法としては、ボールミル、ペイントシェーカー、サイドグラインダー、アトライター等のメディア型、ホモジナイザー、ディスパー、ジェットミル、コロイドミル、ロールミル、超音波等の非メディア型が挙げられるが、特にこれらに限定されず、また、これら粉碎方法を二種類以上組み合わせても良い。

本発明に用いられる前記B成分である紫外線硬化型（メタ）アクリレートとしては、分子内に一個以上の（メタ）アクリロイル基を有する紫外線硬化可能な（メタ）アクリレートから、任意に選択でき、単独もしくは混合して使用することができる。

この（メタ）アクリレートの具体例としては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ステアリルアクリレート、2-エチルヘキシルカルビトールアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、ジエトキシエチルアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、イソボニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロベンジルアクリレート、ジシクロペンテニルエチレングリコール付加物（メタ）アクリレート、フェニルグリシジルエーテルエポキシアクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシ（ポリ）エチレングリコールアクリレート、ノニルフェノールエトキシ化アクリレート、アクリロイルオキシエチルフタル酸、トリプロモフ

エニルアクリレート、トリプロモフェノールエトキシ化(メタ)アクリレート、メチルメタクリレート、トリプロモフェニルメタクリレート、メタクリロイルオキシエチル酸、メタクリロイルオキシエチルマレイン酸、メタクリロイルオキシエチルフタル酸、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、 β -カルボキシエチルアクリレート、N-メチロールアクリルアマイド、N-メトキシメチルアクリルアマイド、N-エトキシメチルアクリルアマイド、N-n-ブトキシメチルアクリルアマイド、 t -ブチルアクリルアミドスルホン酸、N-メチルアクリルアミド、N-ジメチルアクリルアミド、N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-ジメチルアミノプロビルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、グリシジル(メタ)アクリレート、n-ブチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、メタクリル酸アリル、セチルメタクリレート、ペンタデシルメタアクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、メタクリロイルオキシエチル琥珀酸、イミド(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ヒドロキシビバリン酸エステルネオペンチル、ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート、グリコールジアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタアクリロイルフォスフェート、ビスフェノールAエチレングリコール付加物アクリレート、ビスフェノールFエチレングリコール付加物アクリレート、トリシクロデカンメタノールジアクリレート、トリスヒドロキシエチルイソシアヌレートジアクリレート、2-ヒドロキシ-1-アクリロキシ-3-メタクリロキシプロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンエチレングリコール付加物トリアクリレート、ペンタエリスリトルトリアクリレート、トリスアクリロイルオキシエチルフォスフェート、トリスヒドロキシエチルイソシアヌレートトリアクリレート、変性 ϵ -カプロラクトントリアクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリアクリレート、グリセリンプロピレングリコール付加物トリアクリレート、ペンタエリスリトルテトラアクリレート、ペンタエリスリトルエチレングリコール付加物テトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ジペンタエリスリトルヘキサ(ペンタ)アクリレート、ジペンタエリスリトルモノヒドロキシペンタアクリレート、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート、などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

これらは単独もしくは任意に混合して使用することができるが、好ましくは分子内に（メタ）アクリロイル基を2個以上含有する多官能（メタ）アクリレートモノマーもしくはオリゴマーが重合後の皮膜が硬く、耐擦傷性が良好で好適である。これら紫外線硬化型（メタ）アクリレートの含有割合は、前記A、BおよびC成分の合計に対して5～50質量%が良く、より好ましくは10～30質量%が望ましい。

また、本発明に用いられる前記C成分である光重合開始剤は、紫外線や可視光線等の活性光線により増感させて樹脂組成物の光硬化を促進するために配合するものであり、公知の各種光重合開始剤が使用可能である。

光重合開始剤の具体例としては、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾフェノン、p-メトキシベンゾフェノン、アセトフェノン、プロピオフェノン、チオキサントン、ベンジルジメチルケタール、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、p-クロロベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4-メチルジフェニルサルファイド、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1等が例示できる。光重合開始剤の含有量は前記B成分である（メタ）アクリレートに対して0.1～20質量%、好ましくは0.5～15質量%が良く、少なすぎると硬化性が低下するので好ましくなく、多すぎると重合後の皮膜の強度が低下する。

本発明において、帯電防止性ハードコートをプラスチックフィルムまたはシート表面に形成するためには、上記樹脂組成物は、これを適宜の溶媒中に分散させ、紫外線照射により硬化可能な帯電防止性ハードコート樹脂組成物として使用することが望ましい。

溶媒中に分散させた樹脂組成物とすることにより、プラスチックフィルムまたはシート表面に皮膜を形成する際のレベルング性が向上し、本発明の樹脂組成物の皮膜を平滑および平坦に形成することが可能となる。その結果として、皮膜表面の凹凸に起因するハードコート性および透明性の低下を抑制することができる。

さらに、溶媒中に分散させた樹脂組成物とすることにより、導電性酸化亜鉛の分散性が向上し、その結果として皮膜の透明性を向上させることができる。

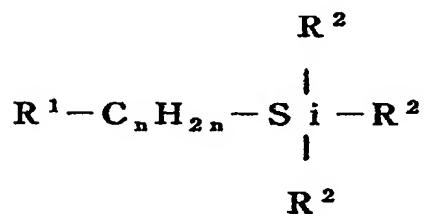
樹脂組成物を分散させる溶媒成分としては、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等のアルコール類が好適である。また、水、またはトルエン、キシレン、酢酸エチル、ケトン類などの芳香族もしくは脂肪族の有機溶媒もそれ単独または、前記アルコール類と組み合わせて使用することができる。

さらに、本発明の導電性酸化亜鉛粒子などを溶媒中に安定に分散させた組成物を得るために、ノニオン、カチオン、アニオン等の各種界面活性剤、シランカップリング剤等のカップリング剤などを樹脂組成物などの分散剤を分散させる溶媒に添加することが望ましい。これらの中でシランカップリング剤が特に好適である。

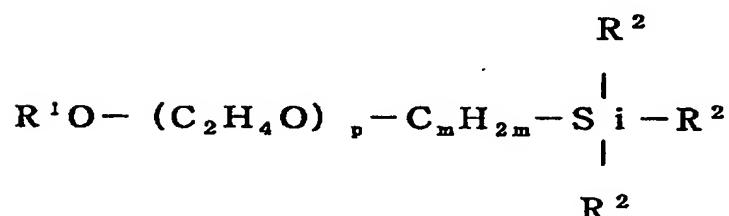
シランカップリング剤を添加することにより、樹脂組成物中に分散された導電性酸化亜鉛微粒子の再凝集も抑制することができ、皮膜形成時の透明性の低下や帯電防止性のばらつき等を抑制することができる。

本発明に用いられる、好ましいシランカップリング剤は下記の一般式〔3〕または〔4〕で示され、式中のnは0または1～8の整数、mは0または1～3の整数、pは1以上の整数であり、R¹は水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基、メタクリロイル基、ビニル基、アミノ基、エポキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子などである。また、R²は、炭素数1～3のアルコキシ基である。

一般式〔3〕



一般式〔4〕



本発明において使用されるシランカップリング剤の具体例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキ

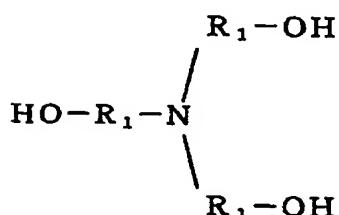
シシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシランおよびn-オクチルトリエトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン、およびポリエーテル変性アルコキシシランなどが例示できる。特に前記B成分である紫外線硬化型(メタ)アクリレートおよび前記溶媒成分であるアルコール類との親和性の点から、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシランおよびn-オクチルトリエトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン、およびポリエーテル変性アルコキシシラン等の非イオン性のシランカップリング剤が望ましい。

シランカップリング剤は導電性酸化亜鉛質量に対して、0.001～10質量%の範囲が好ましい。更に好ましくは、0.01～5質量%の範囲が望ましい。0.001質量%未満であると再凝集を抑制できずに、結果として皮膜の透明性を低下させてしまい、10質量%を超えると皮膜の帯電防止性およびハードコート性を低下させてしまうためである。

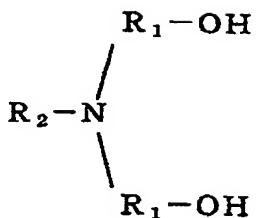
さらに、導電性酸化亜鉛を溶媒中に分散させるための分散剤としては、アミン化合物も効果的に使用できる。アミン化合物としては、下記一般式〔1〕または〔2〕で表される分子内に2個以上の水酸基を含有するアミン化合物が好ましく、さらに第3級アミンであるアミン化合物が好ましい。

上記アミン化合物を添加することにより、溶媒中に導電性酸化亜鉛を極めて単分散に近い状態で分散することができ、且つ導電性酸化亜鉛の再凝集を抑制することもできる。そのため、透明性に優れた帯電防止性ハードコート樹脂組成物が得られる。

一般式〔1〕



一般式 [2]



式中の R_1 は、 C_nH_{2n} で表されるアルキル鎖であり、 n は 1 ~ 4 の整数である。また、 R_2 は $CH_3 - C_mH_{2m}$ で表されるアルキル鎖であり、 m は 0 ~ 20 の整数である。

このようなアミン化合物としては、トリエタノールアミン、トライソプロパノールアミン、ラウリルジエタノールアミン、メチルジエタノールアミン等が例示できるが、これらに限らず、またこれらは単独または混合して使用することができる。

これらアミン化合物は導電性酸化亜鉛質量に対して、0.001質量% ~ 10質量%の範囲が好ましい。更に好ましくは、0.01質量% ~ 5質量%の範囲が望ましい。0.001質量%未満であると再凝集を抑制できずに、結果として皮膜の透明性を低下させてしまい、10質量%を超えると皮膜の帯電防止性およびハードコート性を低下させてしまうためである。

また、本発明の樹脂組成物中には必要に応じて、スリップ剤、酸化防止剤、硬化促進剤、チキソトロピー付与剤、レベリング剤、消泡剤、pH調整剤などの添加剤を加えることができ、また基材との密着性を向上する目的で、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ブチラール樹脂、ウレタン樹脂などのポリマーも添加することができる。

本発明における樹脂組成物の製造方法およびこれをフィルムまたはシート表面にコーティングする方法としては、例えば次の方法が挙げられる。

予め前記アミン化合物を用いアルコール溶媒中に微分散された導電性酸化亜鉛の分散液に、紫外線硬化可能な(メタ)アクリレートモノマーを単独または二種類以上添加し、更に光重合開始剤を溶解させて目的のコーティング液組成物を得る。但し、これらの各成分の混合方法はこの順序に特に限定されない。

上記溶媒中に分散させた樹脂組成物を透明フィルムまたはシート表面に一層コーティングし、乾燥することにより溶媒を揮発させた後、紫外線を照射し瞬時に硬化させることによって、本発明の樹脂組成物を備えた透明で擦傷性に優れた帯電防止性フィルムまたはシートを得ることができる。

溶媒中に分散させた樹脂組成物をフィルムまたはシート表面にコーティングする方法としては例えば浸漬法、グラビアコート法、ロールコート法、バーコート法、噴霧法などの常法によって行われる。

フィルムまたはシート上に形成される皮膜の厚さは、好ましくは0.01～50μm、特に好ましくは0.1～10μmの厚さが望ましい。0.01μm未満の場合は、帯電防止性、ハードコート性が不足し、50μmより厚い場合は、透明性の不足、さらには基材がカールしてしまうためである。

基材となるプラスチックフィルムまたはシートとしては、厚みが通常0.001～10mm、好ましくは0.0005～5mmを有し、その好ましい材質としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアクリル、ポリカーボネート、トリアセチルセルロース、ポリエーテルスルフォン等のプラスチックフィルムが挙げられる。これらの基材は透明度の高いものが好ましいが、所望に応じて着色したフィルムまたはシートを用いることができる。

本発明は、ハードコート性、帯電防止性、透明性に優れた紫外線照射により硬化可能な帯電防止性ハードコート樹脂組成物であるため、ポリエステル、アクリル、ポリカーボネート、トリアセチルセルロース、ポリエーテルスルフォン等のプラスチックフィルムまたはシート表面を被覆するのに顕著な効果を示す。

実施例

次に本発明を更に具体的に実施例、比較例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。以下の例文中での添加割合は断りのない限り、「部」は質量部で示す。

実施例 1

(導電性酸化亜鉛分散液の製造方法)

分散溶媒として、イソプロピルアルコール（以下IPA）を用い、IPAを240部、γ-メタクリロキシプロピルメトキシシランを3.2部、導電性酸化亜鉛（堺化学工業製、SC-18）を160部、直径1mmのジルコニアビーズを2500部の順で配合し、ペイントシェーカーにより3時間分散処理を行った。得られた分散液からジルコニアビーズを除去し、濃度調整のためにIPAを更に添加することで導電性酸化亜鉛濃度が20質量%の導電性酸化亜鉛IPA分散液を得た。

(溶媒中に分散させた樹脂組成物の製造方法)

得られた導電性酸化亜鉛IPA分散液375部を用意し、樹脂成分として、ペンタエリスリトールトリアクリレート（以下、PETAともいう）を22部、光重合開始剤として、ベンジルジメチルケタールを3部添加し、光重合開始剤

が溶解するまで攪拌することで所望のコーティング液組成物を得た。固形成分中に占める導電性酸化亜鉛の含有量は75重量%であった。

(フィルムの製造方法)

得られた溶媒中に分散させた樹脂組成物を乾燥後の膜厚が5μmとなる様にバーコーターにてポリエステルフィルム(東洋紡績社製「A4300」)に塗布し、60～70℃の熱風乾燥機で2分間乾燥の後、フュージョン社製無電極放電ランプを用い、積算照射光量500mJ/cm²の紫外線を窒素雰囲気中で照射することにより皮膜を形成した。

(実施例2)

実施例1の導電性酸化亜鉛分散液の製造方法において、前記γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランの添加量を6.4部とした以外は、実施例1と同様の手法で溶媒中に分散させた樹脂組成物を得、その固形成分中に占める導電性酸化亜鉛の含有量は75質量%であった。しかる後に実施例1と同様の手法により皮膜を形成した。

(実施例3)

実施例1の導電性酸化亜鉛分散液の製造方法において、前記γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランをポリエーテル変性アルコキシシランとした以外は、実施例1と同様の手法で溶媒中に分散させた樹脂組成物を得、その固形成分中に占める導電性酸化亜鉛の含有量は75質量%であった。しかる後に実施例1と同様の手法により皮膜を形成した。

(実施例4)

実施例1の溶媒中に分散させた樹脂組成物の製造方法において、配合量を導電性酸化亜鉛IPA分散液350部、樹脂成分として、PETAを26部、光重合開始剤として、ベンジルジメチルケタールを4部添加とした以外は、実施例1と同様に手法で溶媒中に分散させた樹脂組成物を得、その固形成分中に占める導電性酸化亜鉛の含有量は70重量%であった。しかる後に実施例1と同様の手法により皮膜を形成した。

(実施例5)

実施例1の溶媒中に分散させた樹脂組成物製造方法において、樹脂成分として、多官能ウレタンアクリレート(日本合成化学工業社製、紫光UV-7600B)を22部、光重合開始剤として、ベンジルジメチルケタールを3部添加とした以外は、実施例1と同様に手法で溶媒中に分散させた樹脂組成物を得、その固形成分中に占める導電性酸化亜鉛の含有量は75質量%であった。しかる後に実施例1と同様の手法により皮膜を形成した。

(比較例1)

実施例4において、一次粒子の平均粒子径が3.4μm、体積固有抵抗値が62Ω・cmの導電性酸化亜鉛を用いた以外は、実施例1と同様に手法で溶媒中に分散させた樹脂組成物を得、その固形成分中に占める導電性酸化亜鉛の含有量は70質量%であった。しかる後に実施例1と同様の手法により皮膜を形成した。

(比較例2)

実施例1と同様の手法にて分散液を製造し、しかる後に、得られた分散液をバーコーターにてポリエステルフィルムに塗布し、60～70℃の熱風乾燥機で2分間乾燥することで皮膜を形成した。

(比較例3)

実施例1の分散液製造方法において、IPAを240部、導電性酸化亜鉛を160部、直径1mmのジルコニアビーズを2500部の順で配合し、ペイントシェーカー3時間による分散処理を行った以外は、実施例1と同様に手法で溶媒中に分散させた樹脂組成物を得、その固形成分中に占める導電性酸化亜鉛の含有量は75質量%であった。しかる後に実施例1と同様の手法により皮膜を形成した。

(比較例4)

実施例1の分散液製造方法において、IPAを240部、α-メタクリロキシプロピルメトキシシランを24部、導電性酸化亜鉛を160部、直径1mmのジルコニアビーズを2500部の順で配合し、ペイントシェーカー3時間による分散処理を行った以外は、実施例1と同様に手法で溶媒中に分散させた樹脂組成物を得、その固形成分中に占める導電性酸化亜鉛の含有量は75質量%であった。しかる後に実施例1と同様の手法により皮膜を形成した。

(比較例5)

実施例1の溶媒中に分散させた樹脂組成物製造方法において、配合量を導電性酸化亜鉛IPA分散液150部、樹脂成分として、PETAを66部、光重合開始剤として、ベンジルジメチルケタールを4部添加とした以外は、実施例1と同様に手法で溶媒中に分散させた樹脂組成物を得、その固形成分中に占める導電性酸化亜鉛の含有量は30重量%であった。しかる後に実施例1と同様の手法により皮膜を形成した。

(比較例6)

実施例1の溶媒中に分散させた樹脂組成物製造方法において、配合量を導電性酸化亜鉛IPA分散液350部、樹脂成分として、ポリエステル樹脂を25部添加とした以外は、実施例1と同様に手法で溶媒中に分散させた樹脂組成物を得、その固形成分中に占める導電性酸化亜鉛の含有量は75重量%であった。

しかる後に得られた溶媒中に分散させた樹脂組成物を乾燥膜厚が 5 μm となる様にバーコーターにてポリエステルフィルムに塗布し、60～70℃の熱風乾燥機で2分間乾燥することで皮膜を形成した。

得られた各フィルムの表面抵抗率、全光線透過率、ヘーズ、鉛筆硬度の値を表1、表2、および表3に示す。尚、性能試験方法は下記の通りである。

(表面抵抗率)

抵抗測定器（アドバンテスト社製）を使用し、JIS K 6911に準拠して、印可電圧1000Vで測定した。

(全光線透過率およびヘーズ)

ヘーズメーター（スガ試験機社製）を使用し、JIS K 7361およびJIS K 7136に準拠して測定した。

(鉛筆硬度)

スクランチ試験機（KASA I社製）を使用し、JIS K 5400に準拠して、荷重1Kgで測定した。

表 1

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
導電性酸化亜鉛	一次粒子平均径 (μm)	0. 02	0. 02	0. 02	0. 02	0. 02
	固有抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	500	500	500	500	500
溶媒中に分散させた樹脂組成物	分散溶媒	IPA	IPA	IPA	IPA	IPA
	分散安定化剤	アーメタクリロキシプロピルトリメキシラン	アーメタクリロキシプロピルトリメキシラン	ポリエーテル変性アルコキシラン	アーメタクリロキシプロピルトリメキシラン	アーメタクリロキシプロピルトリメキシラン
	導電性酸化亜鉛に対する安定化剤添加量 (重量%)	2	4	2	2	2
	樹脂成分	PETA	PETA	PETA	PETA	多官能カルボンアクリレート
	光開始剤含有量 (重量%)	3	3	3	4	3
フィルム性能	導電性酸化亜鉛含有量 (重量%)	75	75	75	70	75
	表面抵抗率 (Ω/\square)	3×10^7	5×10^9	3×10^8	8×10^9	3×10^7
	全光線透過率 (%)	87. 5	89. 3	88. 0	90. 1	87. 0
	ヘーズ (%)	2. 4	2. 0	2. 3	1. 8	2. 5
	鉛筆硬度	3H	3H	3H	3H	3H

(表中の記号の説明)

IPA : イソブロピルアルコール

PETA : ペンタエリスリトールトリアクリレート

表2

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
導電性酸化亜鉛	一次粒子平均径 (μm)	3.4	0.02	0.02	0.02
	固有抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	62	500	500	500
溶媒中に分散させた樹脂組成物	分散溶媒	IPA	IPA	IPA	IPA
	分散安定化剤	γ -メタクリロキシプロピルトリメチシン	γ -メタクリロキシプロピルトリメチシン	—	γ -メタクリロキシプロピルトリメチシン
	導電性酸化亜鉛に対する安定化剤添加量(重量%)	2	2	—	15
樹脂組成物	樹脂成分	PETA	—	PETA	PETA
	光開始剤含有量 (重量%)	4	—	3	3
	導電性酸化亜鉛含有量 (重量%)	70	100	75	75
フィルム性能	表面抵抗率 (Ω/\square)	8×10^6	1×10^9	3×10^7	3×10^{12}
	全光線透過率 (%)	80.5	72.0	76.0	89.5
	ペーズ (%)	50.8	95.2	73.5	2.0
	鉛筆硬度	3H	HB以下	3H	2H

(表中の記号の説明)

IPA : イソプロピルアルコール

PETA : ペンタエリスリトールトリアクリレート

表 3

		比較例5	比較例6
導電性酸化亜鉛	一次粒子平均径 (μm)	0.02	0.02
	固有抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	500	500
溶液中に分散させた樹脂組成物	分散溶媒	IPA	IPA
	分散安定化剤	アーメタクリロキシプロピルトリメチキジラン	アーメタクリロキシプロピルトリメチキジラン
	導電性酸化亜鉛に対する安定化剤添加量(重量%)	2	2
	樹脂成分	PETA	ポリエステル樹脂
	光開始剤添加量(重量%)	4	—
	導電性酸化亜鉛添加量(重量%)	30	75
フィルム性能	表面抵抗率(Ω/\square)	1×10^{14}	3×10^7
	全光線透過率(%)	90.3	86.7
	ヘーズ(%)	0.9	3.6
	鉛筆硬度	3H	HB以下

(表中の記号の説明)

IPA : イソプロピルアルコール

PETA : ペンタエリスリトールトリアクリレート

実施例 6

(分散液製造方法)

分散溶媒として、IPAを2800部、分散剤として、トリエタノールアミンを36部、導電性微粒子として一次粒子平均径が0.02μm、粉体固有抵抗が500Ω・cmである導電性酸化亜鉛（堺化学工業製、SC-18）1200部を使用し、直径0.1mmのジルコニアビーズを使用した循環式ビーズミルにおいて滞留時間30分間の分散処理を行った。得られた分散液からジルコニアビーズを除去し、濃度調整のためにIPAを更に添加することで導電性酸化亜鉛濃度が20質量%の導電性酸化亜鉛IPA分散液を得た。

(コーティング剤製造方法)

得られた導電性酸化亜鉛IPA分散液381部を用意し、樹脂成分として、ペンタエリスリトールトリアクリレート／ペンタエリスリトールテトラアクリレート混合物（日本化薬製、KAYARAD PET-30）を19部、光重合開始剤として、ベンジルジメチルケタールを2部添加し、光重合開始剤が溶解するまで攪拌することで所望のコーティング液組成物を得た。固形成分中に占める導電性酸化亜鉛の含有量は80質量%であった。

(フィルム製造方法)

得られた溶媒中に分散させた樹脂組成物を乾燥後の膜厚が5μmとなる様にバーコーターにてポリエステルフィルム（東洋紡績社製、A4300）に塗布し、60～80℃の熱風乾燥機で1～2分間乾燥の後、メタルハライドランプを用い、積算照射光量500mJ/cm²の紫外線（360nm）を窒素雰囲気中で照射することにより皮膜を形成した。

得られたフィルムの表面抵抗率、全光線透過率、ヘーズ、および鉛筆硬度の値を表4中の1-2として示す。

さらに、表4、表5および表6に示した組成の分散液、コーティング剤の処方を使用し、上記と同様にして得られた各フィルムの表面抵抗率、全光線透過率、ヘーズ、および鉛筆硬度の値を実施例、比較例として、表4、表5、および表6中に一括して示す。

尚、分散液製造7日後に目視で導電性微粒子の分離および沈降が観察されたものについては、続く検討を中止した。

表 4

	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7
導電性粒子	導電性 酸化亜鉛	←	↓	↓	↓	↓	↓
一次粒子平均径 (μm)	0.02	←	↓	↓	↓	↓	↓
固有抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	500	←	↓	↓	↓	↓	↓
分散溶媒	IPA	←	↓	↓	↓	↓	↓
分散剤	未添加	リカバーミミ	↓	↓	↓	リカバーミミ	リカバーミミ
導電性酸化亜鉛に対する分散剤添加量 (質量%)	0	1	3	5	15	3	3
分散性評価	X	○	○	○	○	×	×
樹脂成分	分離・沈降	良好	良好	良好	良好	良好	分離・沈降
横幅組成物	PETA	↓	↓	↓	↓	↓	↓
含有量(質量%)	3	↓	↓	↓	↓	↓	↓
導電性酸化亜鉛	80	↓	↓	↓	↓	↓	↓
含有量(質量%)							
表面抵抗率(Ω/\square)	7×10 ⁹	8×10 ⁸	2×10 ¹⁰	1×10 ¹⁴	1×10 ⁹		
全光線透過率(%)	87	89	89	89	88		
ベース(%)	1.7	0.9	0.7	0.6	1.4		
鉛筆硬度	3H	3H	H	H	3H		
比較例	実施例	実施例	実施例	比較例	実施例	比較例	比較例

(表中の記号の説明)

IPA : イソプロピルアルコール
 PETA : ベンタエリスリトルトリアクリレート/ベンタエリスリトルアクリレート混合物

表 5

		1-3	2-1	2-2	2-3
導電性粒子	導電性粒子	導電性 酸化亜鉛	導電性 酸化亜鉛	ITO	ATO
	一次粒子平均径 (μm)	0.02	3.4	0.05	0.02
	固有抵抗値 (Ω・cm)	500	62	0.5	10
コーティング剤	分散溶媒	IPA	←	←	←
	分散剤	トリエタノールアミン	←	←	←
	導電性酸化亜鉛に対する分散剤添加量 (質量%)	3	←	←	←
	分散性評価	○ 良好	✗ 分離・沈降	✗ 分離・沈降	✗ 分離・沈降
樹脂組成物	樹脂成分	PETA			
	光開始剤含有量 (質量%)	3			
	導電性酸化亜鉛 含有量(質量%)	80			
フィルム性能	表面抵抗率(Ω/□)	8×10 ⁸			
	全光線透過率(%)	89			
	ヘーズ(%)	0.9			
	鉛筆硬度	3H			
		実施例	比較例	比較例	比較例

(表中の記号の説明)

IPA : イソプロピルアルコール

PETA : ペンタエリスリトールトリアクリレート/ペンタエリスリトールテトラアクリレート混合物

ITO : 錫ドープ酸化インジウム、ATO : アンチモンドープ酸化錫

表 6

	3-1	3-2	3-3	1-3	3-4	3-5	3-6	3-7
導電性粒子	導電性 酸化亜鉛	←	↓	↓	↓	↓	↓	↓
	一次粒子平均径 (μm)	0.02	←	↓	↓	↓	↓	↓
	固有抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	500	←	↓	↓	↓	↓	↓
	分散媒	IPA	←	↓	↓	↓	↓	↓
	分散剤	トリエトアルミン	←	↓	↓	↓	↓	↓
	導電性酸化亜鉛に対する分散剤添加量 (質量%)	3	←	↓	↓	↓	↓	↓
分散液	分散性評価	○	○	○	○	○	○	○
	樹脂成分	PETA	←	↓	↓	↓	↓	↓
	光開始剤含有量 (質量%)	3	3	3	3	3	1	5
	導電性酸化亜鉛 含有量(質量%)	49	70	75	80	96	75	→
	表面抵抗率 (Ω/\square)	4×10^{14}	1×10^{12}	8×10^9	7×10^8	7×10^8	1×10^9	3×10^9
	全光線透過率 (%)	89	89	89	89	89	89	87
フィルム性 能	ベース(%)	0.6	0.6	0.8	0.9	2.0	35.4	1.0
	鉛筆硬度	3H	3H	3H	3H	H	2H	3H
	比較例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例

(表中の記号の説明)

IPA : イソプロピルアルコール

PETA : ペンタエリスリートリックリレート/ペンタエリスリートラクリレート混合物

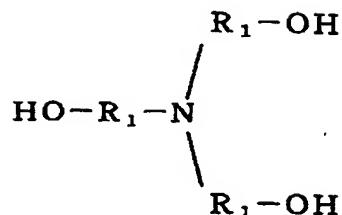
産業上の利用可能性

本発明は、ハードコート性、帯電防止性、透明性に優れた紫外線照射により硬化可能な帯電防止性ハードコート樹脂組成物であるため、ポリエステル、アクリル、ポリカーボネート、トリアセチルセルロース、ポリエーテルスルフォン等のプラスチックフィルムまたはシート表面を被覆するのに顕著な効果を示す。

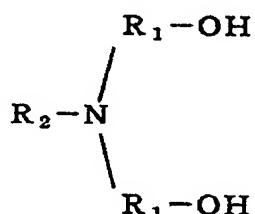
請求の範囲

1. A成分として一次粒子の平均粒子径が $0.05\mu m$ 以下の導電性酸化亜鉛と、B成分として分子内に少なくとも一個以上の（メタ）アクリロイル基を有する紫外線硬化型（メタ）アクリレート、C成分として光重合開始剤とを含有し、前記A、BおよびC成分の合計に対して前記A成分の含有割合が50～95質量%である紫外線照射により硬化可能な帯電防止性ハードコート樹脂組成物。
2. A成分として一次粒子の平均粒子径が $0.05\mu m$ 以下の導電性酸化亜鉛と、B成分として分子内に少なくとも一個以上の（メタ）アクリロイル基を有する紫外線硬化型（メタ）アクリレート、C成分として光重合開始剤とを含有し、前記A、BおよびC成分の合計に対して、前記A成分の含有割合が50～95質量%であり、B成分の含有割合が5～50質量%であり、C成分の含有割合がB成分に対して0.1～20質量%からなる組成物であって、さらに、さらに分散剤としてシランカップリング剤をA成分に対して0.01～10質量%含有する請求項1に記載の樹脂組成物。
3. さらに、溶媒としてアルコールを含有する請求項2に記載の樹脂組成物。
4. A成分として一次粒子の平均粒子径が $0.05\mu m$ 以下の導電性酸化亜鉛と、B成分として分子内に少なくとも一個以上の（メタ）アクリロイル基を有する紫外線硬化型（メタ）アクリレート、C成分として光重合開始剤とを含有し、前記A、BおよびC成分の合計に対して、前記A成分の含有割合が50～95質量%であり、B成分の含有割合が5～50質量%であり、C成分の含有割合がB成分に対して0.1～20質量%からなる組成物であって、さらに分散剤として、下記一般式〔1〕または〔2〕で表される一分子内に2個以上の水酸基を含有する第3級アミンをA成分に対して0.001～10質量%含有する請求項1に記載の樹脂組成物。

一般式 [1]



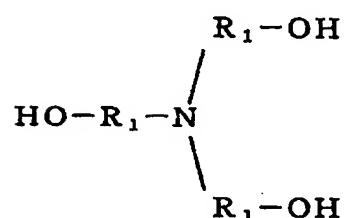
一般式 [2]



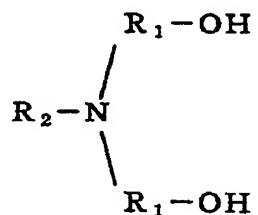
5. さらに、溶媒としてアルコールを含有する請求項4に記載の樹脂組成物。
6. 前記第3級アミンがトリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、ラウリルジエタノールアミン、またはメチルジエタノールアミンである請求項4または5に記載の樹脂組成物。
7. 請求項1～6のいずれかに記載の樹脂組成物の重合体を帯電防止層として備える透明性に優れた帯電防止性ハードコートフィルムまたはシート。
8. 請求項7に記載のフィルム上に帯電防止層より低い屈折率の樹脂組成物層を備えた反射防止性帯電防止性フィルムまたはシート。
9. 請求項7または8に記載のフィルムの片側に接着剤または粘着剤を備えたフィルムまたはシート。
10. 請求項7～9に記載のフィルムまたはシートを備えたディスプレー。
11. 分子内に少なくとも一個以上の(メタ)アクリロイル基を有する紫外線硬化型(メタ)アクリレート、およびアルコールを含有する組成物に、一次粒子の平均粒子径が0.05μm以下の導電性酸化亜鉛をシランカップリング剤の存在下で分散せしめることを特徴とする請求項2または3に記載の樹脂組成物の製造方法。

12. 分子内に少なくとも一個以上の（メタ）アクリロイル基を有する紫外線硬化型（メタ）アクリレート、およびアルコールを含有する組成物に、一次粒子の平均粒子径が $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以下の導電性酸化亜鉛を下記一般式〔1〕又は〔2〕で表される分子内に2個以上の水酸基を含有する第3級アミンの存在下で分散せしめることを特徴とする請求項4～6のいずれかに記載の樹脂組成物の製造方法。

一般式〔1〕



一般式〔2〕



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14387

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09D4/02, B32B7/02, B32B27/16, C09J7/02, G09F9/00,
C08J7/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09D1/00-C09D201/10, B32B1/00-B32B35/00,
C09J7/00-C09J7/04, G09F9/00-G09F9/46, C08F2/00-C08F299/08,
C08J7/00-C08J7/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN), WPI/L (QUESTEL)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-71392 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 07 March, 2000 (07.03.00), (Family: none)	1-12
X	JP 2001-31891 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 06 February, 2001 (06.02.01), (Family: none)	1-12
X	JP 7-175220 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 14 July, 1995 (14.07.95), Claims; Par. Nos. [0023], [0024] (Family: none)	1-12
X Y	WO 01/77234 A1 (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 18 October, 2001 (18.10.01), & JP 2002-3751 A & US 2003/0173545 A1	1-3, 7-11 4-6, 12

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
09 February, 2004 (09.02.04)

Date of mailing of the international search report
24 February, 2004 (24.02.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14387

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-310912 A (JSR Corp.), 06 November, 2001 (06.11.01), & WO 01/81466 A1 & EP 1276810 A1	1-3, 7-11 4-6, 12
P, X	WO 03/033591 A1 (JSR Corp.), 24 April, 2003 (24.04.03), & JP 2003-119207 A	1-3, 7-11
P, X	JP 2003-105267 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 09 April, 2003 (09.04.03), (Family: none)	1-3, 7-11
P, X	JP 2003-27003 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 29 January, 2003 (29.01.03), (Family: none)	1-3, 7-11

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int C17 C09D4/02, B32B7/02, B32B27/16, C09J7/02,
G09F9/00, C08J7/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int C17 C09D1/00-C09D201/10, B32B1/00-B32B35/00,
C09J7/00-C09J7/04, G09F9/00-G09F9/46
C08F2/00-C08F299/08, C08J7/00-C08J7/18.

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922年-1996年
日本国公開実用新案公報	1971年-2002年
日本国登録実用新案公報	1994年-2002年
日本国実用新案登録公報	1996年-2003年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

CA(STN), REGISTRY(STN), WP1/L(QUESTEL)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-71392 A(凸版印刷株式会社), 2000.03.07, (FAMILY : NONE)	1-12
X	JP 2001-31891 A(住友化学工業株式会社), 2001.02.06, (FAMILY : NONE)	1-12
X	JP 7-175220 A(積水化学工業株式会社), 1995.07.14, [特許請求の範囲],[0023],[0024] (FAMILY : NONE)	1-12

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 02. 2004

国際調査報告の発送日

24. 2. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

安藤 達也

4V 9285

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C(続き) 関連すると認められる文献		関連する請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X	WO 01/77234 A1(積水化学工業株式会社), 2001.10.18,	1-3,7-11
Y	&JP 2002-3751 A &US 2003/0173545 A1	4-6,12
X	JP 2001-310912 A(ジェイエスアール株式会社), 2001.11.06,	1-3,7-11
Y	&WO 01/81466 A1 &EP 1276810 A1	4-6,12
P, X	WO 03/033591 A1(ジェイエスアール株式会社), 2003.04.24, &JP 2003-119207 A	1-3,7-11
P, X	JP 2003-105267 A(日本製紙株式会社), 2003.04.09, (FAMILY : NONE)	1-3,7-11
P, X	JP 2003-27003 A(大日本印刷株式会社), 2003.01.29, (FAMILY : NONE)	1-3,7-11